

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248085

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C08G 77/24

C07F 7/12

C08G 77/44

(21)Application number : 05-059375

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1993

(72)Inventor : KODAMA KAZUMI  
MITSUTA YASUHIRO

## (54) FLUORINATED POLYSILOXANES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new polymer free from fluorine and expected to be useful as an electrical and electronic material because of low dielectric constant compared with polysiloxane.

$$\text{[F-Si-O]}_x \text{--} \text{[R-Si-O]}_y \text{--} \text{[R-Si-O]}_z$$

CONSTITUTION: The objective polymer has a structure of formula I (R is H or lower alkyl; (x) is 1 or 2; (y) is 0-2; (n) is 1-10,000; (m) is 0-10,000) and contains 0.1-30wt.% of fluorine. This polymer can be produced e.g. by hydrolyzing and condensing a fluorinated silane compound of formula II (A1 is lower alkyl) (e.g.

fluorotriethoxysilane) in an organic solvent (e.g. methyl isobutyl ketone) in the presence of water. The hydrolyzing and condensing reaction is preferably carried out by using 1-20mol of water based on 1mol of the hydrolyzable functional group of the compound of formula II at 10-60°C for 0.5-10hr.

$$\text{F-Si-O-A}^1 \text{--} \text{O-Si-O-A}^1 \text{--} \text{O-Si-O-A}^1$$

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3427412

[Date of registration]

16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-248085

(43) 公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/24	NUH	8319-4 J		
C 0 7 F 7/12		Y 8018-4H		
		D 8018-4H		
C 0 8 G 77/44	NUK	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-59375

(22) 出願日 平成5年(1993)2月25日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 児玉 和美

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 光田 康裕

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 弗素化ポリシロキサン類

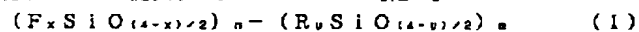
(57) 【要約】

【目的】 比誘電率が低い新規ポリマーを提供する。

\*

\* 【構成】 一般式 (1)

【化1】



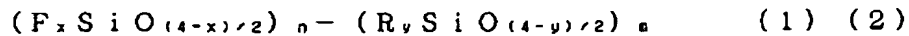
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す。xは1または2、yは0、1または2を示す。n=1~10, 000、m=0~10, 000の整数を示す。)の構造を有し、ポリマー中の弗素含有量が0.1~30重

量%であることを特徴とする弗素化ポリシロキサン類。

【効果】 比誘電率が低い新規ポリマーを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す。xは1または2、yは0、1または2を示す。n=1~10, 000、m=0~10, 000の整数を示す。)の構造を有し、ポリマー中の弗素含有量が0.1~30重量%であることを特徴とする弗素化ポリシロキサン類。

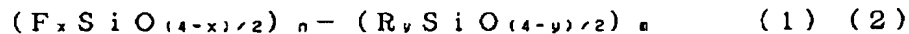
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な弗素化ポリシロキサン類に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリシロキサン類は分子量や側鎖の種類などにより油状、ゴム状、樹脂状と幅広い性状を示す。その特徴である有機溶媒可溶性、酸化安定性、耐熱性、耐寒性、耐候性などを利用して、接着剤分野、電気・電※



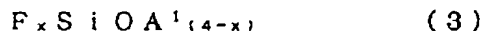
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す。xは1または2、yは0、1または2を示す。n=1~10, 000、m=0~10, 000の整数を示す。)の構造を有し、ポリマー中の弗素含有量が0.1~30重量%であることを特徴とする弗素化ポリシロキサン類が提供される。

【0005】本発明の弗素化ポリシロキサン類は文献未記載の新規なポリマーである。式中Rは水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基を示す。

【0006】弗素化ポリシロキサン類の製造方法としては例えば、一般式(3)で表される弗素化シラン化合物を、または前記弗素化シラン化合物と一般式(4)で表されるシラン化合物との混合物を有機溶媒で希釈し、水の存在下に加水分解縮合させる方法が挙げられる。

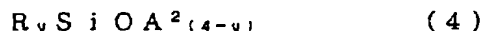
【0007】

【化3】



(式中、xは前述と同様のものを示す。A<sup>1</sup>は低級アルキル基を示す。)

【化4】



(式中、R及びyは前述と同様のものを示す。A<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。)

【0008】A<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの低級アルキル基を、A<sup>2</sup>は同様のアルキル基または水素原子を示す。

【0009】混合物の場合は一般式(3)で表される弗素化シラン化合物1モルに対し、一般式(4)で表されるシラン化合物が通常0.1~99モル、好ましくは0.1

\*【化1】

\*

※子材料分野、塗料分野など多岐の工業分野で使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは新規なポリシロキサン類を開発すべく鋭意研究の結果、後記一般式(2)の構造を有するポリマーは新規ポリマーであり、弗素を含有しないポリシロキサンと比較して、比誘電率が低いことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば一般式(2)

【化2】

5~20モルの範囲で用いられる。

【0010】有機溶媒はケトン類やエーテル類が賞用される。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが、エーテル類としてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが例示される。

【0011】加水分解縮合反応は水の存在下に行われる。水の使用量は、通常、弗素化シラン化合物及びシラン化合物の加水分解可能な官能基1モルに対して1~100モル、好ましくは1~20モルの範囲である。加水分解縮合反応は通常0~100℃、好ましくは10~60℃、0.5~10時間で行われる。

【0012】本発明の弗素化ポリシロキサン類中の弗素含有量は0.1~30重量%、好ましくは1.0~30重量%である。

【0013】また、弗素化ポリシロキサンの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は1,000~1,000,000、好ましくは2,000~100,000である。

【0014】かくして本発明で得られた弗素化ポリシロキサン類は比誘電率が低いので、電気・電子材料分野における用途が期待できる。

【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的

に説明する。なお、実施例及び比較例中の部及び%は特に断りのないかぎり重量基準である。

#### 【0016】実施例1

還流冷却器を備えた反応器にフロオロトリエトキシシラン5.3グラムとメチルイソブチルケトン80ミリリットルとを入れ、窒素気流下に $-50^{\circ}\text{C}$ に冷却した。攪拌下に水3.1グラムを10分かけて滴下した。次に、室温下で3時間攪拌を続けた。反応液に硫酸マグネシウムを加え過剰の水を除去したところ、弗素化ポリシロキサンが得られた。ポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は9,000であった。

【0017】弗素化ポリシロキサンの物性値を以下に示す。

IR (KBr) :  $3400\text{ cm}^{-1}$  に $-\text{OH}$ の吸収、 $1100\text{ cm}^{-1}$  に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の吸収、 $950\text{ cm}^{-1}$  に $\text{Si}-\text{F}$ の吸収が観察された。

【0018】 $470\text{ MHz } ^{19}\text{F NMR (FCCl}_3\text{)}$  :  $-150.7\text{ ppm}$  に $-\text{O}-\text{Si}-\text{F}$ に帰属するシグナルが観察された。

【0019】X線光電子分光分析により組成を求めたところ $\text{F}_{0.95}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.62}$  (理論値 $\text{F}_{1.00}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.60}$ )であった。

【0020】また、弗素化ポリシロキサンを用いて作製した酸化膜について10KHzの容量・電圧特性から求めた比誘電率は3.7であった。比較のためトリエトキシシランをモノマーとして同様に分解縮合させて得たポリシロキサンについて比誘電率を求めたところ4.0であった。

#### 【0021】実施例2

還流冷却器を備えた反応器にフロオロトリエトキシシラン1.8グラム、メチルトリエトキシシラン1.8グラム及びメチルイソブチルケトン40ミリリットルとを入れ、窒素気流下に $-50^{\circ}\text{C}$ に冷却した。攪拌下に水1.1グラムを5分かけて滴下した。次に、室温下で3時間攪拌を続けた。反応液に硫酸マグネシウムを加え過剰の水を除去したところ、弗素化ポリシロキサンが得られた。ポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は29,100であった。

【0022】弗素化ポリシロキサンの物性値を以下に示す。

IR (KBr) :  $3400\text{ cm}^{-1}$  に $-\text{OH}$ の吸収、 $2960$ 及び $1280\text{ cm}^{-1}$  に $-\text{Si}-\text{CH}_3$ の吸収、 $1100$ 及び $910\text{ cm}^{-1}$  に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の吸収が観察された。

【0023】 $470\text{ MHz } ^{19}\text{F NMR (FCCl}_3\text{)}$  :  $-131.5\text{ ppm}$  に $-\text{O}-\text{Si}-\text{F}$ に帰属するシグナルが観察された。

10 【0024】X線光電子分光分析により組成を求めたところ $\text{F}_{0.48}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.54}$  (理論値 $\text{F}_{0.50}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.60}$ )であった。

【0025】また、弗素化ポリシロキサンを用いて作製した酸化膜について10KHzの容量・電圧特性から求めた比誘電率は3.6であった。

#### 【0026】実施例3

還流冷却器を備えた反応器にフロオロトリエトキシシラン2.8グラム、テトラトリエトキシシラン2.8グラム及びメチルイソブチルケトン80ミリリットルとを入れ、窒素気流下に $-50^{\circ}\text{C}$ に冷却した。攪拌下に水3.6グラムを5分かけて滴下した。次に、室温下で3時間攪拌を続けた。反応液に硫酸マグネシウムを加え過剰の水を除去したところ、弗素化ポリシロキサンが得られた。ポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は30,000であった。

【0027】弗素化ポリシロキサンの物性値を以下に示す。

30 IR (KBr) :  $3400\text{ cm}^{-1}$  に $-\text{OH}$ の吸収、 $1100$ 及び $910\text{ cm}^{-1}$  に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の吸収が観察された。

【0028】 $470\text{ MHz } ^{19}\text{F NMR (FCCl}_3\text{)}$  :  $-150.7\text{ ppm}$  に $-\text{O}-\text{Si}-\text{F}$ に帰属するシグナルが観察された。

【0029】X線光電子分光分析により組成を求めたところ $\text{F}_{0.52}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.62}$  (理論値 $\text{F}_{0.50}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{1.75}$ )であった。

40 【0030】また、弗素化ポリシロキサンを用いて作製した酸化膜について10KHzの容量・電圧特性から求めた比誘電率は3.6であった。